Über

p-Amido-o-Nitro-α-Naphtol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität in Erlangen

von

Oscar Drescher,
Apotheker aus Zinkwitz, Schlesien.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1894.

Meinem lieben Vater

und dem

Andenken der guten Mutter

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0162

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir bei Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise erteilte Unterstützung, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Aus der grossen Anzahl von Reduktionsmitteln für Umwandlung von Nitro-Gruppen in Amido-Gruppen war bis vor nicht allzulanger Zeit nur ein einziges wirklich praktisch und brauchbar, wenn es sich darum handelte, bei Poly-Nitro-Verbindungen der aromatischen Reihe die einzelnen NO_2-Gruppen neben bezw. nach einander zu reduzieren, also Nitro-Amido-Verbindungen darzustellen. Dies erreichte man fast ausschliesslich nur durch Schwefelammonium, welches wieder in alkoholischer Form gerade sehr exakt wirkte.

Einzelne Forscher versuchten zwar andere Methoden und gelangten wohl auch zu den erwähnten Verbindungen; aber es blieben dies immer nur die einzelnen Fälle und führten zu keiner allgemein benützten Methode.

So erwähnt Laubenheimer[1]), dass er aus Dinitrochlorbenzol mit Ammoniak Nitro-Amidochlorbenzol erhalten habe.

Wöhler[2]) führte mit Eisenvitriol und Barytwasser Pikrinsäure in Pikraminsäure über.

Kékulé gelangte von Dinitrobenzol mit Hilfe von Zinn und Salzsäure (in Alkohol) zu Nitranilin.

Nachdem uns Spiegelberg[3]) die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure gelehrt und dabei ebenso wie

---

1) Ber. 9. 1826.

2) Poggend. Ann. 13. 448.

3) Ber. 11. 35.

Lauterbach[1]) die partielle Amidierung mehrfach nitrierter Körper erwähnt, war es V. Meyer[2]), welcher uns in der sauren alkoholischen Zinnchlorürlösung ein ganz vorzügliches Mittel dazu an die Hand gab. Von Anschütz[3]) genauer ausgearbeitet, ist sie heute die bequemste und am sichersten verlaufende Methode zur Darstellung von Nitro-Amido-Verbindungen. Ausserdem stellte Anschütz schon die interessante Thatsache fest, dass mit dieser Methode stets nur die eine und zwar die von Schwefelammonium nicht angegriffene NO_2-Gruppe reduziert wird.

Im Jahre 1875 hatte Ebell[4]) Dinitro-α-Naphtol, das sog. Martiusgelb, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, bei welchem die beiden Nitro-Gruppen an 2. und 4. Stelle stehen, mit Hilfe von alkoholischem Schwefelammonium partiell reduziert.

Sein Nitro-Amido-α-Naphtol stellte kleine gelbe, bei auffallendem Lichte grüne, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln dar, deren Schmelzpunkt 130° ist.

Ich versuchte nun die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung und liess entsprechend der Formel

$$NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = NH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

auf 1 Mol. Base 3 Mol. $SnCl_2$ und 6 Mol. HCl einwirken.

Salzsaures Nitro-Amido-α-Naphtol.

$$C_{10}H_5NO_2OHNH_2 \cdot HCl.$$

Lässt man in dem eben angeführten Verhältnis auf 1 Teil Dinitro-α-Naphtol 3 Teile Zinnchlorür und 3 Teile 33proz. Salzsäure mit etwa 20 Teilen alsolutem Alkohol

1) Ber. 14. 2029.
2) Ann. 264. 131.
3) Ber. 19. 2161.
4) Ber. 8. 564.

bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so löst sich bei öfterem Umschütteln das Dinitro-α-Naphtol nach und nach auf. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich durch die Reduktion mehr und mehr braunrot und setzt einen kleinen Teil von Verunreinigungen zu Boden. Aus dieser filtrierten Lösung kann die reine Base mit essigsaurem Natron gewonnen werden.

Am schnellsten und ausgiebigsten erwies sich jedoch nach den verschiedensten Versuchen folgendes Verfahren.

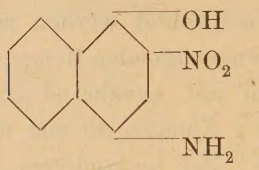
10 g Dinitro-α-Naphtol werden mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge, also etwa 80—100 g absolutem Alkohol auf annähernd 60° erwärmt. Dazu setzt man nun 30 g Zinnchlorür und nach und nach 30 g 33 proz. Salzsäure. Bei beständigem Umrühren geht die Reduktion unter heftiger Entwicklung vor sich, indem dabei die Temperatur von selbst auf 75 - 76° steigt. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelbraunrot. Nach dem Aufhören der Entwicklung wird noch heiss von den etwaigen Verunreinigungen und dem ev. nicht angegriffenen Dinitro-α-Naphtol abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystallnadeln ab, welche abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Wasser gehörig ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt etwa 65—70%. Aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert erhält man feine, seidenglänzende, gelbe, büschelförmig gruppierte Nadeln. Mit Wasser oder Alkohol gehen dieselben zum Teil unter Rotfärbung in die reine Base über, weswegen ein Auswaschen bezw. Umkrystallisieren ohne Salzsäure stets mit Verlusten verbunden gewesen wäre. Durch diese Reduktion konnten entstanden sein:

I. salzsaures Nitro-Amido-α-Naphtol,
II. Zinndoppelsalz des Nitro-Amido-α-Naphtols,
III. u. IV. ev. die entsprechenden Verbindungen des Diamido-α-Naphtols.

Die qualitative Analyse des gefundenen Körpers auf Zinn und Salzsäure, sowie die quantitative der daraus hergestellten, im folgenden Absatz beschriebenen reinen Nitro-Amido-Base ergab das Vorliegen des salzsauren Nitro-Amido-α-Naphtols.

2 Nitro-4-Amido-α-Naphtol.

$C_{10}H_5NO_2NH_2OH.$



Zur Darstellung der reinen Base löste ich das salzsaure Nitro-Amido-α-Naphtol in einem Gemisch von gleichen Teilen absolutem Alkohol und heissem Wasser auf, filtrierte noch heiss und gab eine 50proz. essigsaure Natron-Lösung in geringem Überschusse zu. Beim Erkalten und starkem Verdünnen mit Wasser schied sich ein glänzendes, bronceartig dunkelbraunrotes Krystallpulver aus. Dasselbe wurde mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Silbernitrat nur noch ganz schwach opaleszierte, bis also die Essigsäure ganz und das Chlornatrium fast ganz entfernt war. Aus Alkohol, Benzol, Ligroin umkrystallisiert, stellte das Nitro-Amido-α-Naphtol glänzende, dunkelbraunrote, bis 1 cm lange, schmale Blättchen dar, deren Schmelzpunkt 154° ist. Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwer in Ligroin und Benzol, dagegen leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Salzsäure und Alkalien.

N-Bestimmung:

0,1145 g Substanz ergaben bei 24° t. 733 mm b ein Vol. 14,5 cbcm.

Die C- und H-Bestimmung ergab bei 0,2196 g Substanz = 0,4711 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

Für die Formel:

$C_{10}H_8N_2O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,82 %	C = 58,51 %
H = 3,92 „	H = 4,07 „
N = 13,72 „	N = 13,68 „

Zieht man mit diesen Resultaten die von Ebell[1]) dargestellte Base in Vergleich, so ergiebt sich, dass das Nitro-Amido-α-Naphtol in 2 Isomeren vorkommt; dass auch hierbei durch die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung die von Schwefelammonium verschonte NO_2-Gruppe angegriffen worden sein muss. Vorausgesetzt, dass Ebell wirklich ein Nitro-Amido-Naphtol unter Händen gehabt hat. Die sehr kurze Notiz desselben lässt dies nicht ganz sicher erkennen.

Schwefelsaures Nitro-Amido-α-Naphtol.

$(C_{10}H_5NO_2NH_2OH)_2H_2SO_4$.

Giebt man zur heissen, filtrierten und sehr verdünnten Lösung von Nitro-Amido-α-Naphtol in absolutem Alkohol verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheiden sich sehr bald feine, schwach grünlichgelbe Nadeln aus, welche sich dem salzsauren Nitro-Amido-α-Naphtol ganz ähnlich verhalten. War die Lösung konzentrierter, so scheidet sich selbst in der Hitze sofort eine grünlichgelbe Masse aus.

Das schwefelsaure Nitro-Amido-α-Naphtol geht ebenfalls mit Wasser oder Alkohol, allerdings erst beim Kochen zum Teil in die reine Base über. Mit Essigsäure ist es dagegen selbst bei andauerndem Erhitzen nicht möglich.

---

1) Ber. 8. 564.

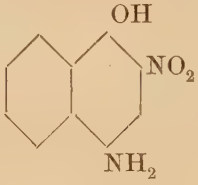
Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Benzaldehyd.

Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol.

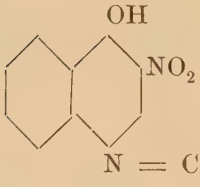
$C_{10}H_5NO_2OHN \cdot CHC_6H_5$.

Es wurde nun nach Darstellung der reinen Base die Frage aufgeworfen, welche der beiden NO_2-Gruppen wohl durch die Reduktion angegriffen sei. Ich hoffte, nachdem anfangs einige Versuche der Diazotierung zu keinem Resultate geführt hatten, durch Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Anhydriden zur Klarstellung der Frage zu gelangen. Es musste sich z. B. mit Benzaldehyd eine der beiden folgenden Verbindungen bilden:

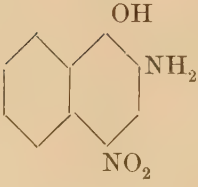
I.



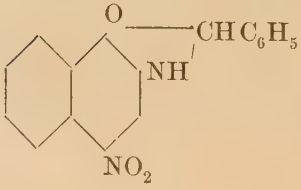
$+ COHC_6H_5 =$



II.



$+ COHC_6H_5 =$



$+ H_2O$

Diese Aldehyd-Kondensationen spalten sich, falls dieselben gradlinig (Formel I) sind, nach den Untersuchungen von O. Fischer, mit verdünnten Säuren beim Erwärmen in ihre Komponenten. Die ringförmig geschlossenen (Formel II) dagegen sind beständig.

Ich liess nun auf eine Lösung von (1 Mol.) Nitro-Amido-α-Naphtol in absolutem Alkohol (1 Mol.) Benzaldehyd unter Kochen am Rückflusskühler einwirken. Dabei schied sich eine dunkelbraune, amorphe Masse aus, welche abgesaugt, mit Alkohol gehörig ausgewaschen und scharf getrocknet aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Es resultierten glänzende, dunkelrotbraune, dicke, rhomboedrische Tafeln, deren Schmelzpunkt 170° ist.

Die Krystalle sind in absolutem Alkohol, Ligroin schwer, in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trat Spaltung und damit der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Ich musste deshalb auf die Formel I schliessen.

Die N-Bestimmung ergab:
0,138 g Substanz, b 750 t. 18 Vol. 11,8.

Die C- und H-Bestimmung ergab:
0,1544 Substanz = 0,3935 g CO_2 und 0,0598 H_2O.

Für die Formel:

$C_{17}H_{12}N_2O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,86 %	C = 69,51 %
H = 4,11 „	H = 4,30 „
N = 9,59 „	N = 9,74 „.

Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Salicylaldehyd.

Orto-Oxy-Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol.

$C_{10}H_5NO_2OHN \cdot CHC_6H_4OH.$

Genau wie die Kondensation mit Benzaldehyd stellte ich diejenige mit Salicylaldehyd dar. Es schied sich ebenfalls beim Kochen schon ein rotbraunes Krystallpulver aus, welches abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, scharf getrocknet, aus Benzol umkrystallisiert wurde. Das Orto-Oxy-Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol stellte lange, feine, seidenglänzende, gelblichrote Nadeln dar. Der Schmelzpunkt ist 192°.

Sie sind in Wasser unlöslich, in Ligroin, heissem, absolutem Alkohol schwer, in Äther, Benzol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, trat der Geruch nach Salicylaldehyd auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1345 g Substanz; t. 16. b. 737 mm Vol. 11 cbcm.

Für die Formel:

$C_{17}H_{12}N_2O_4$

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,09 %	N = 9,23 %.

Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Para-Oxy-Benzaldehyd.

Para-Oxy-Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol.

$C_{10}H_5NO_2OHN \cdot CHC_6H_4OH.$

Als Endprodukt der auf die schon beschriebene Weise hergestellten Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Para-Oxy-Benzaldehyd erhielt ich aus Benzol umkrystallisiert, flache, hellgelbe Prismen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 198°. Sie verhalten sich ganz analog

dem mit Orto-Oxy-Benzaldehyd hergestellten Kondensationsprodukt, lösen sich also schwer in Gasolin, Ligroin, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1358 g Substanz; t. 16; b. 746 mm Vol. 11.

Für die Formel:

$$C_{17}H_{12}N_2O_4$$

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,09 %	N = 9,27 %.

Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Cuminol.

Iso-Propyl-Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol.

$$C_{10}H_5NO_2OHN \cdot CHC_6H_4(C_3H_7).$$

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Nitro-Amido-α-Naphtol etwas mehr als 1 Mol. Iso-Propyl-Benzaldehyd am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 120—130° (im Ölbade) einige Zeit einwirken, so scheiden sich beim Erkalten federförmig gruppierte, rotbraune Prismen aus. Beim Versetzen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich das Übrige als rotbraunes Pulver aus, welches getrocknet, aus Benzol umkrystallisiert wurde. Das Iso-Propyl-Benzyliden-Nitro-Amido-α-Naphtol stellt rotbraune Tafeln (aus Benzol), aus Ligroin hellrotbraune, lange, feine, glänzende Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°.

In Wasser vollkommen unlöslich, sind die Krystalle schwer in Ligroin, leichter in Äther, absolutem Alkohol, Benzol, Xylol löslich.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt geben sie den charakteristischen Cuminol-Geruch.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1403 g Substanz; t. 15; b. 748. Vol. 10.

Für die Formel:

$C_{20}H_{18}N_2O_3$

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,38 %	N = 8,22 %.

Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit Vanillin.

Methyläther des Protocatechualdehyd.

$C_{10}H_5NO_2OHN \cdot CHC_6H_3OHOCH_3$.

Nimmt man die Kondensation von Nitro-Amido-α-Naphtol mit dem Monomethyläther des Protocatechualdehyds unter denselben Bedingungen und Verhältnissen wie beim Cuminol vor, so scheiden sich beim Erkalten büschelförmig gruppierte Krystalle aus. Beim Versetzen der Mutterlauge mit Wasser scheidet sich noch ein hellbraunes Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisiert kleine rotbraune, längliche Täfelchen giebt, deren Schmelzpunkt 176° ist. Diese Krystalle sind in Gasolin, Ligroin schwer löslich, leichter in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Xylol.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spalten sie sich in ihre Komponenten, wobei der intensive Vanillegeruch auftritt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1321 g Substanz; t. 13°, b. 746 mm, Vol. 9,5 cbcm.

Für die Formel:

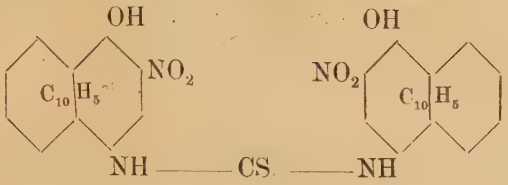
$C_{18}H_{14}N_2O_5$

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,28 %	N = 8,34 %.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitro-Amido-α-Naphtol.

Durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitro-Amido-α-Naphtol hoffte ich zu einem Produkte

zu gelangen, welches folgender Formel entsprechen würde:



Zu diesem Zwecke löste ich Nitro-Amido-α-Naphtol in absolutem Alkohol auf, gab Schwefelkohlenstoff im Überschuss zu und erhitzte am Rückflusskühler, erst 8 Stunden, ein zweites mal 15 Stunden, das dritte mal 20 Stunden. Es schied sich jedesmal ein braunes Pulver ab, welches aber aus keinem der gebräuchlichsten Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte.

Auf bessere Resultate hoffend erhitzte ich unter denselben Verhältnissen im Einschlussrohr auf zuletzt 150° während 10 Stunden. Nach dem Erkalten hatten sich am Boden des Rohres schwach gelbliche lange breite Blätter festgesetzt. Dieselben wurden abfiltriert und mit wenig Alkohol abgewaschen und zeigten so unter dem Mikroskop ein Gemenge von einer gleichmässigen grauen Masse und darauf gelagerten sehr kleinen goldgelben Nadeln. Die Blätter erwiesen sich als Schwefel. Die Nadeln aber konnten, da die Ausbeute zu minimal war, nicht weiter bestimmt werden. Die Mutterlauge schied, nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff abgedampft war, beim Zusatz von Wasser ein braunes Pulver ab, welches wieder nicht krystallisiert werden konnte. Ausserdem hatte sich beim Versetzen der Mutterlauge mit Wasser noch eine ölige Flüssigkeit zu Boden gesetzt. Dieselbe wurde mit Alkohol aufgenommen und filtriert. Dabei krystallisierten glänzende, bleigraue lange schmale Blättchen aus, welche sich bei der Untersuchung als Schwefel erwiesen Es konnte also aus Nitro-Amido-α-Naphtol

mit Schwefelkohlenstoff ein Kondensationsprodukt vorläufig nicht erhalten werden, obschon das Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Öffnen des Rohrs auf eine eingetretene Reaktion schliessen lassen muss.

Einwirkung von Ameisensäure auf Nitro-Amido-α-Naphtol.

Ein Teil Nitro-Amido-α-Naphtol mit etwa der 4 fachen Menge konzentrierter Ameisensäure übergossen und am Rückflusskühler gekocht, schied sehr bald eine bräunlichgelbe Masse aus.

Da sich die Farbe des Bodensatzes bei längerem Kochen nicht weiter veränderte, so liess ich erkalten und versetzte mit viel Wasser. Das abgeschiedene Pulver sammelte ich auf dem Filter und wusch mit heissem Wasser sehr gut aus. Aus Alkohol umkrystallisiert stellte es lange, seidenglänzende, gelbe, feine Nadeln dar. Der Schmelzpunkt wurde bei 227° gefunden. Mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure erhitzt veränderte es zwar die Farbe nicht, der Dampf aber rötete blaues Lakmuspapier. In Natronlauge lösten sich die Krystalle sofort unter Rotfärbung.

Die Verbrennung ergab:

0,1328 g Substanz; 0,2555 g CO_2 und 0,048 g H_2O.

Es hatte sich also nur das ameisensaure Nitro-Amido-α-Naphtol gebildet.

Für die Formel:

$$C_{11}H_{10}N_2O_5$$

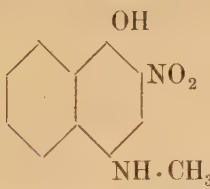
Berechnet:	Gefunden:
C = 52,40%	C = 52,47%
H = 4,00%	H = 4,01%

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitro-Amido-α-Naphtol.

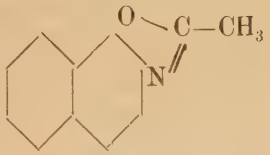
Acetyl-Nitro-Amido-α-Naphtol.

$C_{10}H_5NO_2NHOH \cdot CH_3CO.$

Nachdem die Einwirkung von Aldehyden auf Nitro-Amido-α-Naphtol studiert worden war, und geradlinig verlaufende Verbindungen ergeben hatte, so konnte man schon mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass auch die Anhydride sich analog verhalten würden. Es zeigte sich auch in der That, dass, wie wir sehen werden, bei Einwirkung z. B. von Essigsäureanhydrid auf Nitro-Amido-α-Naphtol nur eine einfache Acetyl-Verbindung entstand von der Formel:



Bei benachbarter Stellung der Hydroxyl- und Nitro-Gruppe hätte die Äthenyl-Verbindung sich bilden können. Dieselbe hätte dann unter ringförmiger Bindung folgende Formel gezeigt:



Erhitzt man Nitro-Amido-α-Naphtol etwa 1 Stunde am Rückfluss kühler mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid und giebt die heisse Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich eine harzige und eine pulverförmige Masse ab. Behufs Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird mit Wasser etwa 1 Stunde gekocht. Die

nach und nach gelb gewordene Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser eine gelbe Farbe nicht mehr annimmt. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung schied sich beim Erkalten ein gelbes Pulver aus, welches aus einer Mischung von 2 Teilen Eisessig und einem Teile Wasser umkrystsllisiert wurde. Das Acetyl-Nitro-Amido-α-Naphtol stellte kleine, glänzende, braungelbe Blättchen dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Die Krystalle waren fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, leichter in kochendem Wasser, absol. Alkohol, Chloroform, Eisessig.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,108 g Substanz, t. 15, b. 744 mm, Vol. 10,6 cbcm.

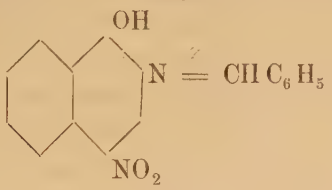
Für die Formel:

$$C_{12}H_{10}N_2O_4$$

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,38%	N = 11,25%.

Nachdem ich nun alle die vorher beschriebenen Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Anhydrid fertig gestellt hatte und dabei keine Ringschliessung sondern stets nur gradlinige Verbindungen beobachtete, so glaubte ich damit den Beweis erbracht zu haben, dass durch die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung die in p-Stellung befindliche NO_2-Gruppe des Dinitro-α-Naphtols angegriffen worden sei. Da erschien die Arbeit von Fr. Rudolf (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 48). Er bringt darin neue Beweise, dass chemische Reaktionen durch die an der Umsetzung nicht teilnehmenden Atome im Molekül beeinflusst werden. An der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dinitroamidophenol zeigt er, dass

die erwartete Ringschliessung hierbei nicht eintritt, während sich doch das einfache Amidophenol mit Chlorkohlenoxyd zum ringförmigen Carbonylamidophenol vereinigt. Den Grund dafür findet er in der chemischen Influenz, der noch vorhandenen NO_2-Gruppen. Obschon die Frage, in wie weit die zur Hydroxylgruppe in p-Stellung befindliche NO_2-Gruppe Einfluss auf Ringbildung auszuüben im Stande ist, ist noch nicht klargestellt, so musste ich doch, den Stellungsnachweis der NH_2 beim Nitro-Amido-α-Naphtol durch Kondensationsprodukte erbracht zu haben, fallen lassen, denn es konnte ja durch den Einfluss der einen NO_2-Gruppe nun auch folgende Formel haben, z. B. Benzyliden-Nitro-Amido α-Naphtol



Diazotierung.

Die ersten Versuche der Diazotierung waren, wie schon anfangs meiner Arbeit erwähnt, resultatlos verlaufen und daher aufgegeben worden. Ich nahm dieselben jedoch wieder auf und gelangte auch damit zur endgiltigen Lösung der Frage.

Anfangs in alkoholischer Lösung arbeitend, erhielt ich die verschiedensten Produkte, welche aber nicht genauer bestimmt werden konnten, teils weil sie in zu geringen Mengen erhalten worden waren, teils weil sie sich trotz zahlreicher unter Einhaltung derselben Bedingungen hergestellter Versuche nicht mehr auffinden liessen.

So erhielt ich beim Auflösen von salzsaurem Nitro-Amido-α-Naphtol in absolutem Alkohol und Zugeben von 1 mol. Natriumnitrit und 1 mol. Salzsäure bei einer

Temperatur von 5° nach längerem Rühren einen gelbroten Niederschlag, welcher mit absolutem Alkohol aufgekocht, sich löste und beim Erkalten und Versetzen mit Wasser als glänzende rote Prismen sich ausschieden, deren S. P. 186° ist.

Unlöslich in Gasolin, Ligroin,

Löslich mit gelbroter Farbe in Benzol, Xylol, Alkohol, Eisessig, Chloroform.

Die Verbrennung ergab einen Stickstoffgehalt von 8,81 %.

Ein anderes Produkt resultierte aus dem Behandeln des mit Alkohol übergossenen salzsauren Nitro-Amido-α-Naphtols und Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in der Kälte. Es schieden sich nach dem Kochen des veränderten Bodensatzes mit absolutem Alkohol gelbbraune bei auffallendem Lichte bläulich schimmernde Nadeln aus. Dieselben verpufften mit Knall bei 163°. In Wasser fast unlöslich ebenso in Chloroform, Gasolin, Ligroin. Leichter in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. Ebenso in Benzol und Xylol.

Aus Benzol umkrystallisiert waren es lange, feine, seidenglänzende gelbe Nadeln, welche ebenfalls ganz schwach bläulich schimmerten.

Die Verbrennungen auf N ergaben

I) N = 19,1 %
II) N = 19 %
III) N = 19,19 %.

Auch dieser Körper konnte trotz zahlreicher Versuche nicht mehr erhalten werden.

Die zum Ziele führende Methode war nun folgende.

Ich löste Nitro-Amido-α-Naphtol in verdünnter Natronlauge auf und setzte nach dem Filtrieren unter Schütteln Salzsäure im Überschuss zu. Dadurch erreichte ich, dass sich das salzsaure Nitro-Amido-α-Naphtol sehr fein aus-

schied. Nachdem das Thermometer in dem Brei durch Eiskühlung eine Temperatur von 5° zeigte, setzte ich die berechnete Menge $NaNO_2$ als wässerige Lösung hinzu und liess das Gemisch unter öfterem Umschütteln bei niedriger Temperatur stehen, etwa 24—30 Stunden. Den Bodensatz saugte ich gut ab, und kochte ihn einige Zeit mit absolutem Alkohol, und trieb mit Wasserdämpfen über. Nachdem der Alkohol entfernt war, brachten die Dämpfe einen im Kühler sich krystallinisch ausscheidenden Körper mit, welcher schmale, grünlich-gelbe, in Äther leicht lösliche Blätter darstellte. Der Schmelzpunkt war 128°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,197 g Substanz; t. 16, b. 746, Vol. 12,8 cbcm.

Für die Formel:

$$C_{10}H_6NO_2OH.$$

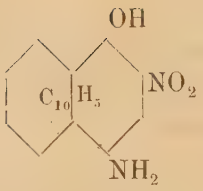
Berechnet:	Gefunden:
N = 7,40%	N = 7,43%.

Es war dieser Körper also ein einfaches Nitro-α-Naphtol und zwar das Orto-Nitro-α-Naphtol nach den chemischen Eigenschaften. Eine Gegenüberstellung mit Para-Nitro-α-Naphtol dürfte wohl am Platze sein.

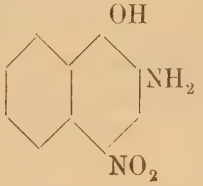
Ortho-Nitro-α-Naphtol: S. P. 128° schmale grüngelbe Blätter; schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser (Trennung von Para-Nitro-α-Naphtol). Flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von Para-Nitro-α-Naphtol).

Para-Nitro-α-Naphtol. S. P. 164° goldgelbe Nadeln, löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Durch die Darstellung des Nitro-α-Naphtols, also durch die Eliminierung der NH_2-Gruppe im Nitro-Amido-α-Naphtol, war der Beweis erbracht, dass die an 4. Stelle stehende NO_2-Gruppe des Dinitro-α-Naphtol durch die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung angegriffen worden ist, dass hierbei das Orto-Nitro-Para-Amido-α-Naphtol.



ensteht, und dass Ebell durch Reduktion mit Schwefelammonium vielleicht das Para-Nitro-Orto-Amido-α-Naphtol erhalten hat, von der Formel



Durch vorliegende Arbeit ist unter anderem auch wieder ein neuer Beweis beigebracht worden, wie exakt und glatt die partielle Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung vor sich geht. Es war ausschliesslich nur o-Nitro-p-Amido-α-Naphtol entstanden und keine Spur von etwa nebenbei gebildetem p-Nitro-o-Amido-α-Naphtol liess sich auffinden. Auch Anschütz (B. 19. 2161) hatte auf dieselbe Weise aus o-p-Dinitrotoluol nur allein p-Nitro-o-Amidotoluol erhalten und konnte ebenfalls ein o-Nitro-p-Amidotoluol nicht nachweisen. Es hat daher diese Reduktion, welche ausserdem durch Geruchlosigkeit ein angenehmeres Arbeiten gestattet, einen grossen Vorzug vor derjenigen mit Schwefelammonium. Letzteres greift nämlich, je nachdem die Bedingungen sind, unter welchen man die Reduktion vornimmt, auch die andere noch vorhandene NO_2-Gruppe an. So erwähnt Limpricht (B. 18. 1401), dass man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von o-p-Dinitrotoluol neben o-Nitro-p-Amidotoluol auch p-Nitro-o-Amidotoluol erhält, während nach Beilstein

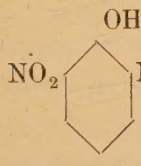
und Kuhberg (Ann. 155. 14), Graef (Ann. 229. 343) in der Kälte nur das o-Nitro-p-Amidotoluol resultiert.

Die Frage, ob bei Gegenwart einer o- und m- oder p-Nitro-Gruppe das alkoholische salzsaure Zinnchlorür stets nur die eine Stellung beim Angriff bevorzugt, ist eine noch offene, da noch wenig derartige d. h. auf diesem Wege hergestellte Nitro-Amido-Verbindungen existieren und die bis jetzt bekannten einen sichern Schluss nicht ziehen lassen.

Wie wir gesehen haben, entsteht unter denselben Bedingungen aus op-Dinitrotoluol das p-Nitro-o-Amidotoluol, anderseits aber aus op-Dinitro-α-Naphtol das o-Nitro-p-Amido-α-Naphtol.

Beim alkoholischen Schwefelammonium könnte man schon eher mit einer etwas grösseren Sicherheit die Behauptung aufstellen, dass es die an 2. Stelle befindliche NO_2-Gruppe bevorzuge. Es entsteht nämlich damit aus

1) β-Dinitrophenol das o-Nitro-o-Amidophenol

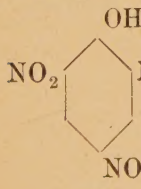


(Stuckenberg. An. 205. 85)

2) α-Dinitrophenol das p-Nitro-o-Amidophenol

(Stuckenberg. An. 205. 72)

3) Trinitrophenol das m-Dinitro-o-Amidophenol (1:2:4:6)

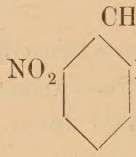


(Girard. An. 88. 281)
(Pugh. An. 96. 83)

4) op-Dinitrotoluol das p-Nitro-o-Amidotoluol (in siedender Lösung).

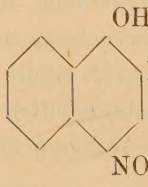
(Graeff. An. 229. 343)

5) oo-Dinitrotoluol das o-Nitro-o-Amidotoluol



(Cunerth. An. 172. 223)

6) op-Dinitro-α-Naphtol das p-Nitro-o-Amido-α-Naphtol



(Ebell. B. 8. 564)

Diesen angeführten ev. Beweisen steht aber wieder das in der Kälte hergestellte o-Nitro-p-Amidotoluol gegenüber.

(Graeff. Ann. 229. 343)

Lebenslauf.

Geboren am 30. August 1865 zu Zinkwitz in Schlesien, besuchte ich bis zum 12. Jahre die Elementarschule. Darauf war ich bis Quarta auf dem Gymnasium zu Patschkau, von Quarta bis Secunda auf dem zu Glatz. Nachdem ich das Einjährig-Freiwillige Zeugnis erlangt, beschloss ich mich dem Apothekerfache zu widmen und vollendete von 1884—87 meine Lehre in Bad Warmbrunn in Schlesien. Von 1887—88 genügte ich beim Fussartillerie-Regiment Nr. 6 meiner Militärpflicht und konditionierte von Oktober 1888 an in Bad Lauterberg a/Harz, Bernkastel a/Mosel, Zürich (Schweiz), Bonn a/Rhein. Wintersemester 1890/91 bis Wintersemester 1892 war ich an der kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn immatrikuliert. Nach bestandenem pharmazeutischen Staatsexamen im Wintersemester 1892/93 arbeitete ich daselbst weiter und zog Sommersemester 1893 nach Erlangen, wo ich im chemischen Laboratorium und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer in diesem, sowie im Wintersemester 1893/94 eine chemische Arbeit vollendete, auf Grund deren ich, nach bestandenem mündlichen Examen am 25. April 1894 zum Doktor der Philosophie promoviert wurde.

Meine Lehrer waren:

in Bonn: Anchütz, Bredt, Erlenmeyer, Hertz, Kekulé, Klinger, Schimper, Strasburger;

in Erlangen: Beckmann, Busch, Otto Fischer, Oebbecke, Wiedemann.